PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
C09D 183/14, 185/00, 183/12, 183/08	A1	WO 99/03941
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Januar 1999 (28.01.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04376

(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Juli 1998 (14.07.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 30 245.9 15. Juli 1997 (15.07.97) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: W. L. GORE & ASSOCIATES GMBH [DE/DE]; Hermann–Oberth–Strasse 22, D–85640 Putzbrunn (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BÜRGER, Wolfgang [DE/DE]; Böcklerweg 30, D–81825 München (DE). STEFFL, Rudolf [DE/DE]; Sonnenmulde 34, D–87466 Oy–Mittelberg (DE). KASEMANN, Reiner [DE/DE]; Niedermaierstrasse 17, D–85625 Glonn (DE).

(74) Anwalt: KADOR & PARTNER; Corneliusstrasse 15, D–80469 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: COATING MATERIAL

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMATERIAL

(57) Abstract

The invention relates to a coating material comprising condensates of at least one compound (A) of the general formula R_aMZ_b (a = 0 – 3; b = 1 – 4; a + b = 3, 4), where R is a non–hydrolisable organic group, and at least one compound (B) of the general formula R'_xMZ_y (x = 1 – 3; y = 1 – 3; x + y = 3, 4), where R is a non–hydrolisable organic group and at least one R' contains a perfluoro polyether structure separated from M by at least two atoms, where M is an element from the periodic table of elements selected from the main groups III–V or from the subgroups II–IV and Z is a hydrolisable organic group, and where at least one R is not equal to at least one R'.

(57) Zusammenfassung

Beschichtungsmaterial, das Kondensate mindestens einer Verbindung A der allgemeinen Formel R_aMZ_b(a=0–3; b=1–4; a+b=3, 4), wobei R eine nicht–hydrolisierbare organische Gruppe ist, und mindestens einer Verbindung B der allgemeinen Formel R'_x,MZ_y(x=1–3; y=1–3; x+y=3, 4), wobei R' eine nicht–hydrolysierbare organische Gruppe ist, und mindestens ein R' eine von M durch mindestens zwei Atome getrennte Perfluorpolyetherstruktur enthält, wobei M ein Element des Periodensystems ausgewählt aus den Hauptgruppen III–V oder aus den Nebengruppen II–IV und Z eine hydrolysierbare organische Gruppe ist, und wobei mindestens ein R nicht gleich mindestens einem R' ist, umfaßt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Beschichtungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsmaterial auf Basis von modifizierten Polysilsequioxanen (hoch-vernetzte Materialien z.B. mit der empirischen Formel $RSiO_{1,5}$), dessen Synthese und die Anwendung des Beschichtungsmaterials zur Beschichtung von Oberflächen, insbesondere poröser Polymere, zur Erzielung von oleophoben Eigenschaften mit hoher Temperaturstabilität. Weiterhin betrifft die Erfindung ein mit diesem Beschichtungsmaterial beschichtetes Material und dessen Verwendungen, sowie ein Be-und Entlüftungselement.

Polymere Oberflächen haben typischerweise hydrophobe aber nicht oleophobe Eigenschaften und sind für Flüssigkeiten mit niedrigen Oberflächenspannungen (Lösungsmittel) benetzbar. Selbst mikroporöses Polytetrafluoroethylen (PTFE) mit bekannt hohen hydrophoben und oleophoben Eigenschaften ist durch Flüssigkeiten mit Oberflächenspannungen < 28 mN/m benetzbar (vgl. EP 0,581,168).

Es sind bereits zahlreiche fluorhaltige Beschichtungszusammensetzungen zur Oleophobierung von polymeren bzw. porösen Oberflächen bekannt, die aber insbesondere bei dem Grad der Oleophobie, der Temperaturstabilität bzw. bei der Oleophobie bei erhöhter Temperatur Raum für Verbesserungen offen lassen.

In EP 0,581,168 (Mitsubishi) werden Beschichtungen auf Basis von fluorierten Alkyl (meth-)acrylaten zur Beschichtung von Polyolefinen (PP, PE) beschrieben.

In EP 0,561,875 wird die Oleophobbeschichtung von mikroporösem PTFE (ePTFE) mit Teflon AF beschrieben.

WO 92/21715 beschreibt die Verwendung von Perfluorpolyethern als ölabweisende Beschichtung für mikroporöse Polymere.

In der japanischen Anmeldung JP 4-213384 werden Siliziumalkoxide mit Perfluorpolyetherseitenketten zur schmutzabweisenden Beschichtung von Silikonoberflächen beschrieben.

In EP 0 587 667 werden Beschichtungsmaterialien auf Basis von Mischungen von Alkoxysilanen, Alkoxysilanen mit organischen nicht hydrolysierbaren Seitengruppen und Silanen mit perfluorierten Seitengruppen beschrieben, die nach Vernetzung an der Luftoberfläche angereichert perfluorierte Gruppen tragen. R. Kasemann et. al: New J. Chem., 1994, 18, S.1117 beschreibt derartige funktionelle Beschichtungen, über den Sol Gel Prozess hergestellt.

Aus der WO 97/01508 ist lediglich ein Verfahren zur Herstellung eines Gels aus einem anorganischen Oxid bekannt, bei dem mindestens ein fluorierter anorganischer Oxid-Precurser mit fluorierter Säure gemischt wird. Die Zugabe fluorierter Lösungsmittel ist zwingend erforderlich. Diese sind kostenintensiv und umweltrelevant. Offenbart ist weiterhin, daß eine Schicht des derart hergestellten Materials als "Adhesionshilfe" für eine Fluorpolymer-Schicht verwendet wird. Ein möglicher Einsatz der Beschichtung zur Oleophobierung wird nicht beschrieben. Die WO 97/01599 beschreibt eine Zusammensetzung aus einem Fluorpolymer und einem, wie in der WO 97/01508 beschrieben, hergestellten anorganischen Oxid.

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht darin, ein Beschichtungsmaterial bereitzustellen, das hohe Oleophobiewerte aufweist.

Eine weitere Aufgabe ist es, ein Beschichtungsmaterial auf Substrat-Oberflächen, insbesondere porösen Polymeren aufzubringen, wobei das beschichte Substrat hohe Oleophobiewerte aufweist.

Eine nächste Aufgabe besteht darin, ein beschichtetes Substrat mit hoher Oleophobie herzustellen, welches hohe Temperaturstabilität aufweist.

Eine weitere Aufgabe ist es, ein beschichtetes Substrat herzustellen, wobei durch die Beschichtung nur eine geringfügige Änderung der Permeabilität des Substrats entsteht, bzw. im Falle von porösen Substraten die Porosität im wesentlichen nicht beeinträchtigt wird.

Eine nächste Aufgabe ist es, ein derartiges Beschichtungsmaterial herzustellen, ohne umweltrelevante, insbesondere fluorierte Lösungsmittel verwenden zu müssen.

Eine letzte Aufgabe ist es ein Be- und Entlüftungselement zu schaffen, das vielseitig eingesetzt werden kann und den Ein- bzw. Durchtritt von Flüssigkeiten verhindert.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmaterial umfaßt Kondensate
mindestens einer Verbindung A der allgemeinen Formel R_aMZ_b (a= 0-3; b=1-4; a+b=3, 4), wobei R eine nicht-hydrolisierbare organische Gruppe ist,
und mindestens einer Verbindung B der allgemeinen Formel R'_xMZ_y (x=1-3; y= 1-3; x+y=3, 4) wobei R' eine nicht-hydrolysierbare organische Gruppe ist und mindestens ein R' eine von M durch mindestens zwei Atome getrennte Perfluorpolyetherstruktur enthält,
wobei M ein Element des Periodensystems ausgewählt aus den Hauptgruppen III - V oder aus den Nebengruppen II - IV und Z eine hydrolysierbare organische Gruppe ist,
und wobei mindestens ein R nicht gleich mindestens einem R' ist.

Erfindungsgemäß kann das Beschichtungsmaterial auf die Oberfläche eines Substrats aufgebracht werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Substrat ein poröses Polymer, insbesondere ein textiles Flächengebilde oder ein Fluorpolymer- bzw. Fluorpolymerblend, besonders bevorzugt in mikroporöser Form, wie z.B. expandiertes Polytetrafluorethylen (ePTFE).

Die Erfindung stellt außerdem ein Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsmaterials bereit, wobei
mindestens eine Verbindung A der allgemeinen Formel R_aMZ_b (a= 0-3; b=1-4; a+b=3, 4) , wobei R eine nicht-hydrolisierbare organische Gruppe ist,
und mindestens eine Verbindung B der allgemeinen Formel $R'_x MZ_y$ (x=1-3; y= 1-3; x+y=3, 4), wobei R' eine nicht-hydrolysierbare organische Gruppe ist und mindestens ein R' eine von M durch mindestens zwei Atome getrennte Perfluorpolyetherstruktur enthält,
wobei M ein Element des Periodensystems ausgewählt aus den Hauptgruppen III - V oder aus den Nebengruppen II - IV und Z eine hydrolysierbare organische Gruppe ist, und wobei mindestens ein R nicht gleich mindestens einem R' ist, gemischt werden.

Die Erfindung stellt weiterhin ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrates zur Verfügung, wobei ein erfindungsgemäßes Beschichtungsmaterial auf ein Substrat aufgebracht und ausgehärtet wird. Weiterhin schafft die vorliegende Erfindung ein Be- und Entlüftungselement, das ein beschichtetes Material umfaßt, welches ein Substrat und ein auf mindestens einer Oberfläche des Substrates aufgebrachtes Beschichtungsmaterial aufweist, wobei das Beschichtungsmaterial Kondensate

mindestens einer Verbindung A der allgemeinen Formel R_aMZ_b (a= 0-3; b=1-4; a+b=3, 4), wobei R eine nicht-hydrolisierbare organische Gruppe ist,

und mindestens einer Verbindung B der allgemeinen Formel $R'_x MZ_y$ (x=1-3; y= 1-3; x+y=3, 4) wobei R' eine nicht-hydrolysierbare organische Gruppe ist und mindestens ein R' eine von M durch mindestens zwei Atome getrennte Perfluorpolyetherstruktur enthält,

wobei M ein Element des Periodensystems ausgewählt aus den Hauptgruppen III - V oder aus den Nebengruppen II - IV und Z eine hydrolysierbare organische Gruppe ist,

und wobei mindestens ein R nicht gleich mindestens ein R' ist,

umfaßt.

Mit einem "Kondensat" ist ein Oligomer oder Polymer gemeint, das mindestens eine Metall - Sauerstoff - Metallbindung besitzt, die üblicherweise durch Kondensation von zwei an Metallatome gebundenen OH Gruppen entsteht.

Unter einer "nicht-hydrolisierbaren organischen Gruppe" ist eine beliebige organische Gruppe gebunden an ein Metallatom zu verstehen, wobei im Reaktionsmedium keine hydrolytische Spaltung der Bindung zwischen Metall und der organischen Gruppe (z.B. Si-C Bindung) auftritt.

Eine "hydrolisierbare Gruppe" ist eine beliebige Gruppe, gebunden an ein Metallatom M, die durch Reaktion mit Wasser, ggf. katalysiert durch Säuren oder Basen, M-O-H Gruppen bilden kann.

Eine "Perfluorpolyetherstruktur" bedeutet eine Polyfluoroxyalkylen-Gruppe wobei in der Regel poly- oder perfluorierte Gruppen über mindestens eine Sauerstoffbrücke verbunden sind.

Eine "Membrane" ist ein poröser Film, im Sinne dieser Anmeldung.

Mit "porös" wird eine Struktur bezeichnet, die miteinander verbundene Poren oder Hohlräume aufweist, die derart gestaltet sind, daß durchgehende Passagen oder Wege durch das Material gebildet sind.

"Oberfläche" des Substrats bedeutet sowohl die äußere als auch die innere Oberfläche, falls vorhanden. Mit innerer Oberfläche sind die Wände der Poren oder Hohlräume eines porösen Substrats gemeint.

Die Erfinder haben erstmals gefunden, daß durch Hydrolyse und Kondensation einer Mischung mindestens zweier Verbindungen, nämlich mindestens einer Metallverbindung mit hydrolysierbaren Gruppen, und mindestens einer Metallverbindung mit mindestens einer nicht-hydrolysierbaren organischen Gruppe, wobei mindestens eine nicht-hydrolysierbare Gruppe eine Perfluorpolyetherstruktur enthalten muß, Beschichtungsmaterialien zugänglich gemacht werden können, die die erfindungsgemäße Aufgabe lösen.

Derartige Beschichtungen zeichnen sich durch sehr hohe Oleophobie aus. Dabei können Ölwerte der Beschichtung und des beschichteten Substrats von > 3, insbesondere > 5 und vorzugsweise > 7 erzielt werden. Die sehr hohe Oleophobie kann dadurch erklärt werden, daß die an der Schichtoberfläche angereicherten Perfluorpolyetherketten durch den Einfluß der darunterliegenden Matrix, gebildet aus hochvernetzten Polykondensaten, extrem geordnet (z.B. kristallin) vorliegen.

Wichtig ist, daß mindestens zwei der genannten Verbindungen, d.h. jeweils eine Verbindung A und eine Verbindung B vorliegen. Wird nur eine Verbindung gewählt können diese hohen Ölwerte nicht erreicht werden.

Die Ölwerte des beschichteten Substrats sind zudem abhängig von der Oberflächenporosität des Substrats.

Zusätzlich weisen die Beschichtungen auch bei hohen Temperaturen eine hohe Oleophobie auf bzw. sind temperaturbeständig. So bleibt der Ölwert des beschichteten Substrats nach Wärmebehandlung bei 160°C für 12 Stunden, insbesondere bei 200°C für 2h und besonders bevorzugt bei 250°C für 2 Stunden unverändert. Getriebeöl (Automatic Transmission Fluid - ATF Oil, Autran DX II ,BP Hamburg) benetzt auch bei bis zu 200°C für 12h die Struktur nicht. Das bedeutet insbesondere, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens Getriebeöl auf der

Beschichtung und anschließender Wärmebehandlung bei 160°C für 12 Stunden ≥ 10° ist.

Bevorzugte Beispiele für das Metallatom M sind Al, B, Ge, Sn, Ti, Zr und besonders bevorzugt ist Si.

Beispiele für hydrolysierbare Gruppen Z in den Edukten (monomere Verbindungen oder auch oligomere bzw. polymere Vorkondensate mit ggf. unterschiedlichen Atomen M) sind Halogene und besonders bevorzugt OR''-Grupppen wobei R'' eine organische Gruppe ist, z.B. Alkylgruppen besonders bevorzugt mit 1-5 C-Atomen (Methyl, Ethyl, etc.), carbonylfunktionalisierte Gruppen wie z.B. $C{=}0CH_3$ oder $C{=}0CH_2CH_3$, Arylverbindungen wie z.B. Phenyl, alkoxyfunktionalisierte Alkane wie Alkylmethoxy- oder Alkylethoxyverbindungen. Insbesondere bevorzugt sind organische Gruppen R'' die bei der Hydrolyse Alkohole mit Siedepunkten <200°C, besonders bevorzugt <100°C bilden, da dadurch die Entfernung der flüchtigen Hydrolyseprodukte in einfacher Weise möglich ist. Statt hydrolysierbarer OR'' Gruppen können auch andere Gruppen (z.B. Halogen) eingesetzt werden, die durch Hydrolyse MOH-Gruppen bilden. Derartige Gruppen sind allerdings nicht besonders bevorzugt, da die parallel gebildeten Hydrolyseprodukte (Säuren, Salze) in der Regel nicht einfach aus der Schicht entfernt werden können.

Beispiele für nicht hydrolisierbare Gruppen R oder R', wobei an einem Metallatom M auch ein oder mehrere verschiedene R oder R' gebunden sein können, sind die folgenden nicht-fluortragenden Gruppen: Alkenyl (insbesondere C_2-C_4- Alkenyl), Alkinyl (C_2-C_4), Acryl, Methacryl, Aryl (insbesondere C_6-C_{10}) und bevorzugt Alkylgruppen (C_1-C_5, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl).

Es können neben monomeren Verbindungen der allgemeinen Formel RMZ oder R'MZ auch oligomere bzw. polymere Vorkondensate mit ggf. unterschiedlichen Atomen M und Gruppen R oder R' eingesetzt werden.

Beispiele für fluortragende, nicht hydrolisierbare Gruppen R, R' sind die Verbindungen, die eine Perfluopolyetherseitenkette tragen, mit der allgemeinen Formel :

$(R_p\text{-}X\text{-})_aMR_{mb}\ Z_c$; (a+b+c=3,4; a= 1 - 3; b= 0,1,2), wobei R_m eine nicht-hydrolisierbare organische Gruppe ist. Besonders bevorzugt ist M = Si und/oder Z= OR''.

R_p steht für eine Perfluorpolyetherstruktur, z.B.
$CF_3CF_2CF_2[0CF(CF_3)CF_2]_x0CF(CF_3)(CF_2CF_2)_y$- (x und y ≥ 0, bevorzugt x=1-10) oder
$CF_3[0CF(CF_3)CF_2]_d(0CF_2)_e$- (d und e ≥ 0, bevorzugt d= 1-10).

Die Perfluorpolyetherstuktur enthält dabei vorzugsweise 6-100 Fluoratome.

X beschreibt eine Gruppe die R_p von Si durch mindestens zwei Atome trennt, z.B.

$-(CH_2)_z$ (z=2-4), $COOCH_2CH(OH)CH_2$, COO, SO_2NH, CONH,
$COOCH_2CH(OH)(CH_2)_z$ (z=2-4), $COO(CH_2)_z$ (z=2-4),

$SO_2NH(CH_2)_z$ (z=2-4), $CONH\text{-}(CH_2)_z$ (z=2-4).

Die Beispiele für hydrolysierbare Gruppen Z und nicht-hydrolysierbare Gruppen R_m für R_p-Gruppen tragende Komponenten sind identisch mit den oben beschriebenen für RMZ bzw. R'MZ Verbindungen.

Eine bevorzugte Verbindung A ist $Si(OR'')_4$, eine besonders bevorzugte Verbindung A ist $RSi(OR'')_3$, wobei R eine nicht-hydrolisierbare organische Gruppe ist und R'' ein C_1-C_5 Alkyl.

Bei der Verbindung B ist $R'Si(OR)_3$ eine bevorzugte Verbindung, wobei R' eine nicht-hydrolisierbare organische Gruppe ist. Eine besonders bevorzugte Verbindung B besteht aus $CF_3[0CF(CF_3)CF_2]_d(0CF_2)_eOCONHCH_2CH_2CH_2Si(OR)_3$ (d und $e \geq 0$, bevorzugt d= 1-10).

Das molare Verhältnis der Gruppen R:R' liegt insbesondere zwischen 0,1:100 und 100:0,1.

Als zusätzliche Komponenten können auch Suspensionen von Metalloxidpartikeln z.B. der Elemente Ti, Zr, Al, Si zugegeben werden. Bevorzugt werden Partikelgrößen von <1µm, besonders bevorzugt <100nm (z.B. Kieselsole (SiO_2), z.B. der Fa. Bayer) eingesetzt. Über die Oberflächen OH-Gruppen werden derartige Komponenten über Kondensationsreaktionen in das anorganische Netzwerk eingebaut und können die mechanischen Eigenschaften der Schichten verbessern.

Vorzugsweise wird das Beschichtungsmaterial über den Sol-Gel Prozess hergestellt. Der Sol-Gel Prozess wird definiert als ein Verfahren, bei dem man ausgehend von Molekülen, die hydrolisierbare Gruppen tragen, durch Kondensation kolloiddispers gelöste Partikel (Sol) erzeugt. Bei derartigen Solen sind die Kondensationsreaktionen in der Regel noch nicht vollständig abgelaufen. Sole sind flüssige Zwischenstufen, die als Beschichtungsmaterial verwendbar sind. Nach dem Beschichtungsschritt und dem vollständigen Aufbau der durch Kondensation entstehenden Struktur, wobei ggf. auch weitere Vernetzungsmechanismen (z.B. Polymerisation organisch funktioneller Gruppen)

verwendet werden können, sind zu diesem Zeitpunkt Poren, die in der Struktur vorliegen, mit Lösungsmitteln gefüllt (Gel). Nach Austreibung des Lösungsmittels (z.B. thermisch, Vakuum) entsteht das Material, das als Beschichtung auf einem Substrat verbleibt.

Zur Herstellung der Beschichtungszusammensetzung werden daher die oben näher beschriebenen Edukte gemischt und hydrolisiert. Die Hydrolyse des Gemisches kann, im einfachsten Falle, bei Umgebungstemperatur und -druck erfolgen, ohne Zugabe von weiteren Zutaten und ohne weitere physikalische Behandlung. Vorzugsweise wird zu den Edukten jedoch Wasser zugegeben (bevorzugt >0,5 mol pro mol Gruppen Z) bzw. zur Katalyse relativ geringe Mengen Säuren oder Basen. Die bevorzugte Konzentration der Säuren und/oder Basen ist > 0,1 mmol pro Liter der Mischung, besonders bevorzugt >0,1 mmol und < 10 mol pro Liter der Mischung. Beispiele sind anorganische bzw. organische Säuren oder Basen, insbesondere Ammoniak, Alkali- und Erdalkalihydroxide (NaOH, KOH), Amine, Ameisen-, Essig-, Propionsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure. Besonders bevorzugt sind flüchtige Verbindungen, die leicht aus der Schicht, z.B. beim thermisch induzierten Aushärteschritt, auszutreiben sind. Es können auch Katalysatormischungen eingesetzt werden, wobei die Gesamtkatalysatorkonzentration bis zu 10 mol pro Liter betragen kann. Bevorzugt wird während der Synthese gerührt, ggfs. bis zur Anwendung der Beschichtung. Um die Reaktionsgeschwindigkeit herabzusetzen ist es möglich, das Gemisch zu kühlen.

In der Regel ist es vorteilhaft, abweichend vom üblichen Stand der Technik, eine schrittweise Hydrolyse durchzuführen, wobei in einem oder mehreren Schritten die nicht R_p-Gruppen tragenden Komponenten vorhydrolysiert werden z.B. durch Zugabe von Wasser, und im darauffolgenden Schritt die R_p-Gruppen tragenden Komponenten zugegeben werden. Führt man die Hydrolyse der Mischung aller

Komponenten in einem Schritt durch, werden häufig Phasenseparationen in der Beschichtungszusammensetzung beobachtet, die zu inhomogenen Schichten führen können.

Nach oder während der Hydrolyseschritte können geignete, bevorzugt nicht umweltrelevante, Lösungsmittel (z.B. ein oder mehrfach funktionalisierte Alkohole (C_1-C_{10}, besonders bevorzugt leichtflüchtige wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol) zur Einstellung des geeigneten Feststoffgehaltes (bevorzugt 0,1- 50 Gew%) zugegeben werden.

Insbesondere wenn anorganische Säuren als Katalysatoren während der Synthese eingesetzt werden, können Ionenaustauscher nach einzelnen Hydrolyseschritten oder am Ende der Synthese eingesetzt werden, um Ionen, die zur Reduzierung der chemischen Stabilität bzw. der Topfzeit führen können, abzutrennen. Dabei wird der Ionenaustauscher üblicherweise in fester Form zugegeben und anschließend durch Filtration abgetrennt. Beispiele für verwendbare Ionenaustauscher sind Anionenaustauscher bzw. Kationenaustauscher, z.B. Dowex 50 W X 2 , Amberlyst A-21 (Fluka Chemie AG Schweiz).

Soll Wasser als Lösungsmittel verwendet werden kann nach erfolgten Hydrolyse- bzw. Teilkondensationsschritten der Hauptteil der gebildeten flüchtigen Komponenten z.B. durch Destillation abgetrennt werden. Anschließend wird Wasser zugegeben, wobei eine Suspension entsteht, zu der dann ggf. oberflächenaktive Substanzen (Tenside) zur Erniedrigung der Oberflächenspannung bzw. zur verbesserten Benetzung zugegeben werden können. Durch die Benetzung eines mikroporösen Substrates wird eine homogene Beschichtung auch der inneren Oberfläche des Substrates ermöglicht.

Als Substrat für die Beschichtung können im wesentlichen alle Materialien dienen, so z.B. Metall, Glas oder Polymere, insbesondere poröse Polymere.

Als Substrat geeignete Polymere umfassen Fluorpolymere, wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE), insbesondere expandiertes PTFE (ePTFE), mikroporöses gerecktes PTFE, wie es in den US Patentschriften 3,953,566 und 4,187,390 beschrieben ist; gerecktes PTFE, das mit hydrophilen Imprägniermitteln und/oder Schichten versehen ist, wie es in der US Patentschrift 4,194,041 beschrieben ist; Polyolefine wie z.B. Polyethylen oder Polypropylen; Polyamide; Polyester; Polycarbonate; Polyurethane; Elastomere, wie Copolyetherester; und ähnliche, sowie Polymerblends.

Das Substrat kann in unterschiedlichen Formen z.B. als Membrane oder Film, als Dichtung oder als textiles Flächengebilde vorliegen. Unter textilen Flächengebilden versteht man im allgemeinen Gestricke, Gewirke, Gewebe oder Vliese. Das Substrat kann auch ein Laminat sein, bei dem mindestens eine Lage aus einer Membran oder einem Film gebildet ist und mindestens eine Lage aus einem textilen Flächengebilde besteht. Die Lagen können miteinander verbunden sein, z.B. in Form einer Verklebung Verschweißung oder Kaschierung. Sollte das Substrat in Form eines Laminats oder Films vorliegen, so kann dieses z.B. auch nach Behandlung mit der Beschichtung mit einem textilen Flächengebilde verbunden werden.

Nach Aufbringung des Beschichtungsmaterials durch übliche Beschichtungstechniken auf die Oberfläche des Substrats und bevorzugt thermisch induzierter Vernetzung bzw. Austreibung der flüchtigen Komponenten (Wasser, bei der Hydrolyse entstandene bzw. zugesetzte Alkohole) werden homogene dünne Beschichtungen erhalten. Im Falle von porösen Strukturen muß eine homogene sehr dünne (im Nanometer- bis Micrometer-Bereich) Beschichtung der inneren Oberfläche erreicht werden um die Porosität bzw. Porengrößen nicht signifikant zu reduzieren, d.h. zum Beispiel um Filmbildung bzw. Füllen der Poren zu vermeiden, was zu einer signifikanten Verringerung der

Permeabilität führen würde. Die Dicke der Beschichtung ist dabei selbstverständlich abhängig von der Auftragsmenge, d.h. bei zunehmender Auftragsmenge wird in der Regel eine Reduzierung der Permeabilität beobachtet. Durch die Beschichtung wird die Permeabilität bevorzugt nur geringfügig beeinflußt, d. h. die Permeabilität ist im Vergleich zum unbeschichteten Substrat um höchstens 40 %, bevorzugt um höchstens 20 % reduziert.

Zur Erzeugung von polaren Oberflächengruppen auf dem Substrat, insbesondere OH-Gruppen, kann das Substrat vorbehandelt werden, wie z.B. durch Corona- oder Plasma-Vorbehandlung, um eine chemische Anbindung des Beschichtungsmaterials durch Kondensation der Oberflächen-OH-Gruppen mit OH-Gruppen von Sol-Bestandteilen zu ermöglichen.

Es können alle bekannten Beschichtungsmethoden zur Applizierung flüssiger Medien z.B. Sprühen, Tauchen, Rakeln, Siebdruck, insbesondere Walzenauftragstechniken angewendet werden. Dabei können die Konzentration, der Feststoffgehalt der Lösung und/oder der Druck oder die Temperatur variiert werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Einstellung des Feststoffgehaltes des Beschichtungsmaterials und damit die Regulierung der Dicke der Beschichtung z.B. durch die Veränderung der zugegebenen Lösungsmittelmenge (z.B. Isopropanol, Ethanol) während oder nach der Synthese in einfacher Weise möglich.

Im Anschluß an den Beschichtungsschritt kann das beschichtete Substrat ausgehärtet werden. Dies kann z.B. durch Wärmebehandlung, IR-Bestrahlung oder Vakuum geschehen. So kann die Beschichtung z.B. 0,1-60 Minuten bei 50°C - 250°C, vorzugsweise bei 120°C - 180°C ausgehärtet werden. Eine solche Behandlung kann auch zur Verdampfung der Lösungsmittel vorgenommen werden.

Das erfindungsgemäße beschichtete Material, das ein poröses Substrat, z.B. in Form von Folien, Membranen oder Laminaten aufweist kann aufgrund der hohen Permeabilität, der Temperaturbeständigkeit und der Oleophobie z.B. als Filtermedium vielseitig Einsatz finden. Auch für die Verwendung in Be- und Entlüftungselementen ist ein solches erfindungsgemäßes beschichtetes Material besonders geeignet, da aufgrund der Eigenschaften das beschichtete Material gleichzeitig den Ein- bzw. Durchtritt von flüssigen Medien verhindern kann. Beispiele für solche Verwendungen sind unter anderem Druckausgleichselemente für Elektronikgehäuse, Sensoren, Leuchten, Flüssigkeitsbehälter insbesondere in technischen oder Automobilanwendungen.

Bei nicht porösen Substraten kann das erfindungsgemäße Beschichtungsmaterial aufgrund seiner Eigenschaften z.B. als Anti-Schmutz- bzw. Anti-Haftmittel dienen.

Das erfindungsgemäße Be- und Entlüftungselement, das ein wie vorliegend beschriebenes erfindungsgemäßes beschichtetes Material umfaßt, wird in der Regel in der Form ausgeführt, daß eine Öffnung des zu be- und entlüftenden Behältnisses mit einem erfindungsgemäß beschichteten Substrat abgedeckt wird. Die Verbindung des erfindungsgemäß beschichteten Substrats (Membran, Laminat) mit dem Rand der Öffnung des Behältnisses kann in einer beliebigen Form bzw. Verbindungstechnik erfolgen, die eine flüssigkeitsdichte Verbindung ermöglicht. Beispiele für Verbindungstechniken sind Klemmen, Kleben, Einspritzen. Bevorzugt wird das erfindungsgemäß beschichtete Substrat mittels einer Selbstklebefolie mit dem Rand der Öffnung des zu be- und entlüftenden Behältnisses verbunden. Eine weitere bevorzugte Variante weist vorzugsweise einen Rahmen auf, der mindestens eine Luftein- bzw. -ausgangsöffnung besitzt, und die Luftein- bzw. ausgangsöffnung durch das beschichtete Material bedeckt ist. Der Rahmen hat die Funktion, eine einfache Verbindungstechnik mit dem zu

be- und entlüftenden Behältnis zu ermöglichen, z.B. Einschrauben, Einrasten von Schnappverschlüssen etc..

Die Form und das Material des Rahmens, der das beschichtete Material trägt, bzw. der mit diesem Material verbunden ist, kann vielseitig variiert werden.

Je nach Einsatzgebiet kann der Rahmen aus Metall, Keramik, Kunststoff (insbesondere Polypropylene (PP) oder Polyethylene (PE)) bestehen.

Form und Größe des Rahmens ist abhängig von der Aussparung bzw. Öffnung des zu be- oder entlüftenden Behälter, in die das Element eingesetzt werden soll. Der Rahmen des erfindungsgemäßen Be- und Entlüftungselementes kann die Form eines Ringes oder einer Hülse besitzen. Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Be- und Entlüftungselement die Form einer Schraube mit einer axialen Durchgangsbohrung auf, wobei die Durchgangsbohrung im Bereich des Schraubenkopfes vollständig mit dem beschichteten Material bedeckt ist.

Das beschichtete Material kann auf verschiedene Weisen mit dem Rahmen verbunden werden. So kann dieses z.B. bei einem zweiteiligen Rahmen bestehend aus zwei Ringen zwischen diesen Ringen durch Einklemmen befestigt werden. Bevorzugt wird das beschichtete Material mit dem Rahmen verklebt. Hierbei wird das beschichtete Material mit einer Klebeschicht versehen und bei der Herstellung des Rahmens an diesem befestigt.

Anhand der beiliegenden Figuren werden bevorzugte Ausführungsformen des Be- und Entlüftungselementes beschrieben.

Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Schnittansicht eines Be- und Entlüftungselementes in Form einer Schraube;

Figur 2 eine schematische Schnittansicht eines Be- und Entlüftungselementes in Form einer Schraube mit Abdeckung; und

Figur 3 einen Schnitt durch das beschichtete Material 13 in einem erfindungsgemäßen Be- und Entlüftungselement.

In Figur 1 ist ein Be- und Entlüftungselement 1 dargestellt, dessen Rahmen 10 die Form einer Schraube mit einer axialen Durchgangsbohrung 11 aufweist. Im Bereich des Schraubenkopfes 12 ist die Durchgangsbohrung 11 durch das beschichtete Material 13 abgedeckt. Das beschichtete Material 13 besteht bei dieser Ausführungsform vorzugsweise aus einem Substrat in Form einer Membran 15, beispielsweise aus ePTFE, oder eines Laminates aus einer Lage einer Membran 15 und einer Lage eines textilen Flächengewebes 16 (siehe Figur 3). Dieses Substrat ist mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterial beschichtet.

Durch das an der Außenseite des Rahmens 10 vorgesehene Gewinde 14 kann das Be- und Entlüftungselement leicht in eine Aussparung, z.B. einer Bohrung, in einem Gehäuse eingeschraubt werden.

Die Position des beschichteten Materials im Rahmen kann je nach Anwendung und Herstellungsverfahren am oberen Ende des Schraubenkopfes 12 oder in einer gewissen Tiefe der Durchgangsbohrung 11 angeordnet sein.

In Figur 2 ist eine weitere Ausführungsform des Be- und Entlüftungselementes 1 dargestellt, wobei zu der in Figur 1 beschriebenen Ausführungsform zusätzlich eine Abdeckung 20 vorgesehen ist. Diese Abdeckung 20 ist über Befestigungselemente 21 z.B. Krallen, die über den Umfang des Schraubenkopfes beabstandet angeordnet sind, kraftschlüssig mit der Hülse 10 verbunden. Zwischen dem oberen Ende der Hülse 10 und dem unteren Ende der

Abdeckung 20 ist ein Abstand vorgesehen, durch den eine Luftzu- bzw. -abfuhr erfolgen kann.

Das erfindungsgemäße Be- und Entlüftungselement weist aufgrund der Eigenschaften des verwendeten beschichteten Materials eine hervorragende chemische und thermische Stabilität auf, wobei auch bei hohen Temperaturen das beschichtete Material eine Oleophobie besitzt. So kann das erfindungsgemäße Be- und Entlüftungselement z.B. als Druckausgleichselement für Verschlußkappen eingesetzt werden, wobei der Austritt von Flüssigkeiten aus dem Behälter vermieden wird und gleichzeitig eine ausreichende Be- und Entlüftung des Behälters gewährleistet ist.

Ölabweisung
Der Ölwert wird nach AATCC 118-1983 (American National Standard) bestimmt.

Dabei werden bei Raumtemperatur Tropfen von 8 definierten Flüssigkeiten mit definierten Oberflächenspannungen (abnehmend von Flüssigkeit 1 bis 8) auf die Oberfläche aufgetragen. Die Ölwertbestimmung erfolgt derart, das bestimmt wird welche Flüssigkeit (1-8) innerhalb von 30 Sekunden die Oberfläche bzw. Struktur nicht benetzt. Umso höher die Flüssigkeitsnummer (Ölwert) desto höher die Ölabweisung (Oleophobie).

Zur Messung des Ölwerts des Beschichtungsmaterials an sich kann ein Film des Materials derart hergestellt werden, das z.B. eine Aluminiumfolie beschichtet wird und das Aluminium nach z.B. thermischer Aushärtung der Schicht mittels verdünnter Säure abgeätzt wird um einen Film des Materials zu erhalten. Im Falle nichtporöser Oberflächen wird nicht-benetzt derart definiert, daß der fortschreitende Kontaktwinkel für die entsprechende Flüssigkeit $\geq 50°$ beträgt.

Permeabiliät

Zur Bestimmung der Permeabilität wurde das Gerät der Fa. Coulter Electronics Limited, Luton England, Typ Porometer II verwendet. Dabei wird bei einem definierten Druck (1 bar) die durchtretende Luftmenge in Litern pro Minute und cm^2 bestimmt .

Kontaktwinkel

Zur Messung der Kontaktwinkel wird ein Goniometermikroskop (Krüss Gmbh, Hamburg, Typ G40) eingesetzt. Dabei wird der Kontaktwinkel des auf die beschichtete Oberfläche aufgebrachten Tropfens bei Raumtemperatur optisch gemessen.

Porengrößenbestimmung

Zur Bestimmung der Porengrößen wurde das Gerät der Firma Coulter Electronics Limited, Luton England, Typ Porometer II verwendet. Das Gerät mißt automatisch Porengrößenverteilungen in porösen Materialien durch die definierte Austreibung von Flüssigkeiten, beschrieben in ASTM Std. F316-86 (Amercian National Standard). Die nominale Porengröße ist die mittlere Porengröße.

Die Erfindung soll im folgenden anhand der Beispiele näher erläutert werden. Selbstverständlich sind auch alle anderen, der erfindungsgemäßen Lehre entsprechenden, Beschichtungskomponenten sowie Substrate verwendbar.

Beispiele

Beispiele 1 und 2 beschreiben die Synthese von erfindungsgemäßem Beschichtungsmaterial, die Beschichtung eines Substrats mit einer derartigen

Beschichtungmaterial und die Eigenschaften des beschichteten Substrats. Beide beispielhaft beschichtete Substrate weisen einen Ölwert von 7 auf.

Beispiele 3 und 4 beschreiben erfindungsgemäße beschichtete Materialien, bei denen als Substrat Laminate eingesetzt werden.

In Vergleichsbeispiel 1 wurden statt der erfindungsgemäß mit einer hydrolisierbaren Gruppe funktionalisierte Perfluorpolyether, gemäß der Lehre der EP-PS 0 587 667, Alkoxide mit perfluorierten n-Alkanen, verwendet. Mit dieser Beschichtung konnte auf dem selben Substrat, wie in Beispielen 1 und 2 verwandt, nur ein Ölwert von 2 erreicht werden.

Für Vergleichsbeispiel 2 wurde ein alkoxyfunktionalisierter Perfluorpolyether als Einzelkomponente, wie in JP-OS 4-213384 oder auch in den meisten Beispielen der WO 97/01508 offenbart, hydrolysiert und als Beschichtungsmaterial verwendet. Hier wurde ebenfalls nur ein Ölwert von 2 erhalten. Dies zeigt, daß sich nur bei Verwendung von zwei Komponenten die gewünschten hohen Ölwerte erzielen lassen.

Bei Vergleichsbeispiel 3 wurden zwei Komponenten (Tetraethoxysilan und $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$) im Prinzip entsprechend der Lehre aus Beispiel 4 der WO 97/01508 zur Herstellung der Beschichtung verwendet. Auch hier lies sich nur ein Ölwert von 2 erzielen. Dies zeigt wiederum, daß nicht nur die Verwendung von mindestens zwei Komponenten zwingend erforderlich ist, sondern auch die spezifische Auswahl der erfindungsgemäßen Komponenten, um eine hohe Oleophobie zu erreichen. Bei diesem Beispiel wurden fluorierte Lösungsmittel, entsprechend der Lehre der WO 97/01508 verwendet.

Vergleichsbeispiel 4 entspricht im Prinzip Vergleichsbeispiel 3, nur daß in diesem Fall ein Gemisch aus Wasser und Isopropanol als Lösungsmittel

verwendet wurde, wie es in der vorliegenden Erfindung als vorteilhaft beschrieben ist. Auch in diesem Fall wurde nur ein Ölwert von 2 erreicht.

Beispiel 1

Zu einer Mischung aus 357g Methyltriethoxysilan (Hüls), 113g Tetraethoxysilan (Hüls) und 200g Kieselsol (Bayer Levasil 300/30 (30% SiO_2 in Wasser)) werden unter starkem Rühren 4g Salzsäure (37%) zugegeben. Innerhalb von 2h kühlt das Reaktionsgemisch ab und 1348g Isopropanol werden unter Rühren zugegeben. Nach 14h Rühren werden zu 100g der oben genannten Mischung (Mischung A) 89g Isopropanol und 11,25g perfluorpolyetherfunktionalisiertes Triethoxysilan

$(CF_3[0CF(CF_3)CF_2]_d(0CF_2)_eOCONHCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$,
Molekulargewicht: 800-900; MF407 von Ausimont) zugegeben.

Das Beschichtungsmaterial wird mittels Walzenauftragstechnik (Beschichtung im Spalt zwischen zwei Walzen, der mit Beschichtungsmaterial gefüllt ist) auf eine mikroporöse Polymermembran, beschrieben in US-Patent 4,194,041, (nominale Porengröße 0,2 µm, Dicke 0,03 mm) appliziert. Die Auftragsmenge ergibt sich im wesentlichen durch den Feststoffgehalt (hier 11%) sowie durch Spalteinstellungen und Drücke der Walzen.

Zum Verdampfen der Lösungsmittel bzw. thermischen Aushärtung der Beschichtung wird die Membrane im Anschluß an den Beschichtungsschritt in einem Durchlaufofen bei 150°C und einer Verweilzeit des beschichteten Materials von 1,5 Minuten behandelt.

Die Auftragsmenge an Feststoff wird durch Differenzwägung zu 4,4g/m² bestimmt.

Der Ölwert beträgt auf beiden Seiten 7. Nach Auslagerung der Membran bei 160°C für 12h, bei 200°C für 2h und bei 250°C für 2h wird jeweils der Ölwert bestimmt. Bei allen Messungen beträgt der Ölwert unverändert 7. Die Permeabilität der beschichteten Membran beträgt 4,8 L/min pro cm^2.

Nach Aufbringen eines Tropfens ATF-Öl auf die beschichtete Oberfläche und anschließender Auslagerung bei 160°C für 12 Stunden beträgt der Kontaktwinkel des Tropfens > 10°.

Beispiel 2

Zu einer Mischung aus 22,6g Tetraethoxysilan und 20g Isopropanol werden unter Rühren 85g MF407 zugegeben. Anschließend werden 6,3g 0,1 mol HCl zugegeben und über Nacht gerührt. Das Material wird vor Beschichtung im Verhältnis 1:4 Gewichtsteilen mit Isopropanol verdünnt.

Das weitere Vorgehen ist analog zu Beispiel 1. Die unbeschichtete Membran hat hierbei eine Permeabilität von 4,4 L/min pro cm^2.

Die Auftragsmenge an Feststoff wird zu 6,8g/m^2 bestimmt.

Der Ölwert beträgt auf beiden Seiten 7. Die Permeabilität der beschichteten Membran beträgt 3,0 L/min pro cm^2.

Nach Aufbringen eines Tropfens ATF-Öl auf die beschichtete Oberfläche und anschließender Auslagerung bei 160°C für 12 Stunden beträgt der Kontaktwinkel des Tropfens > 10°.

Beispiel 3

Beschichtungsmaterial, Beschichtungstechnik und Aushärtung sind analog zu Beispiel 1. Als Substrat wird ein Laminat (Flächengewicht 95 ± 10 g/m², Dicke 0,1mm) aus ePTFE, beschrieben in US-Patent 4,194,041 (nominale Porengröße 0,5 µm), und einem Nylon Taffeta Textil verwendet.

Die Auftragsmenge an Feststoff wird durch Differenzwägung zu 5g/m² bestimmt.

Der Ölwert beträgt sowohl auf dem ePTFE als auch auf der Nylon Taffeta Oberfläche 7. Die Permeabilität der beschichteten Membran beträgt bei einem Druck von 0,1 bar 0,6 L/min pro cm² und ist damit unverändert im Vergleich zum unbeschichteten Laminat.

Nach Aufbringen eines Tropfens ATF-Öl auf die beschichtete ePTFE Oberfläche und anschließender Auslagerung bei 160°C für 12 Stunden tritt das Öl nicht in die poröse Struktur ein, d.h. der Kontaktwinkel des Tropfens ist > 10°.

Beispiel 4

Beschichtungsmaterial, Beschichtungstechnik und Aushärtung sind analog zu Beispiel 1. Als Substrat wird ein Laminat (Flächengewicht 99 ± 10 g/m², Dicke 0,1mm) aus ePTFE, beschrieben in US-Patent 4,194,041 (nominale Porengröße 0,9 µm), und einem Polyester Textil (nonwoven) verwendet.

Der Ölwert beträgt sowohl auf der ePTFE als auch auf der Polyesteroberfläche 6-7. Die Permeabilität der beschichteten Membran beträgt bei einem Druck von 0,1 bar 1,7 L/min pro cm² und ist damit um nicht mehr als 20 % gegenüber dem unbeschichteten Substrat verändert.

Nach Aufbringen eines Tropfens ATF-Öl auf die beschichtete ePTFE Oberfläche und anschließender Auslagerung bei 160°C für 12 Stunden tritt das Öl nicht in die poröse Struktur ein, d.h. der Kontaktwinkel des Tropfens ist > 10°.

Vergleichsbeispiel 1

Es wird analog Beispiel 1 vorgegangen, allerdings wird zu 100g von Mischung A statt MF407 14g $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(0C_2H_5)$ (Fa. ABCR) sowie 188g Isopropanol zugegeben.

Das weitere Vorgehen ist analog zu Beispiel 1. Die unbeschichtete Membran hat eine Permeabilität von 4,4 L/min pro cm².

Die Auftragsmenge an Feststoff wird zu 2g/m² bestimmt.

Der Ölwert beträgt auf beiden Seiten 2. Die Permeabilität der beschichteten Membran beträgt 3 L/min pro cm².

Vergleichsbeispiel 2

15g MF407 werden mit 185g Isopropanol verdünnt und unter Rühren mit 0,95g 0,1 molarer HCl versetzt und über Nacht gerührt.

Das weitere Vorgehen ist analog zu Beispiel 1. Die unbeschichtete Membran hat eine Permeabilität von 4,2 L/min pro cm².

Die Auftragsmenge an Feststoff wird zu 2 g/m² bestimmt.

Der Ölwert beträgt auf beiden Seiten 2. Die Permeabilität der beschichteten Membran beträgt 3,0 L/min pro cm².

Vergleichsbeispiel 3

5 g Tetraethoxysilan, 5 g $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ und 50 g FC 75 (Perfluoronaphtyl-Tetrahydrofuran, erhältlich unter dem Markennamen Fluorinert FC 75, PCR, Inc. Gainesville, Florida) werden gemischt und unter Rühren mit 14,9 g Trifluoressigsäure versetzt und 3 Stunden gerührt. Anschließend werden 75.9g FC 75 zugegeben und darauffolgend analog zu Beispiel 1 ePTFE mittels Walzenauftrag beschichtet. Die Aushärtung erfolgt für 30 Minuten bei 150°C. Der Ölwert beträgt 2. Die Auftragsmenge beträgt 10 g/m². Die Permeabilität wird zu 1,2 L/min pro cm² bestimmt.

Vergleichsbeispiel 4

208,8 g Tetraethoxysilane und 200 g Isopropanol werden unter Rühren mit 27 g 0,1n HCl versetzt. Nach 17 Stunden Rühren werden zu 10 g des Reaktionsgemisches 12,5g $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ und 75g Isopropanol zugegeben. Anschließend wird analog zu Beispiel 1 ePTFE mittels Walzenauftrag beschichtet. Die Aushärtung erfolgt für 30 Minuten bei 140°C. Der Ölwert beträgt 2. Die Auftragsmenge beträgt 3,5 g/m². Die Permeabilität wird zu 3,7 L/min pro cm² bestimmt.

Patentansprüche

1) Beschichtungsmaterial, das Kondensate

mindestens einer Verbindung A der allgemeinen Formel R_aMZ_b (a= 0-3; b=1-4; a+b=3, 4), wobei R eine nicht-hydrolisierbare organische Gruppe ist,

und mindestens einer Verbindung B der allgemeinen Formel $R'_x MZ_y$ (x=1-3; y= 1-3; x+y=3, 4), wobei R' eine nicht-hydrolysierbare organische Gruppe ist, und mindestens ein R' eine von M durch mindestens zwei Atome getrennte Perfluorpolyetherstruktur enthält,

wobei M ein Element des Periodensystems ausgewählt aus den Hauptgruppen III - V oder aus den Nebengruppen II - IV und Z eine hydrolysierbare organische Gruppe ist,

und wobei mindestens ein R nicht gleich mindestens einem R' ist,

umfaßt.

2) Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1, wobei M Si ist.

3) Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei Z OR'' ist und wobei R" eine organische Gruppe ist.

4) Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1 bis 3, wobei mindestens eine Verbindung B $R'Si(OR)_3$ ist und R' eine nicht-hydrolisierbare organische Gruppe ist.

5) Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei mindestens eine Verbindung B $CF_3[0CF(CF_3)CF_2]_d(0CF_2)eOCONHCH_2CH_2CH_2Si(OR)_3$ ist (d und e ≥ 0, bevorzugt d= 1-10).

6) Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Perfluorpolyetherstruktur 6-100 Fluoratome enthält.

7) Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das molare Verhältnis der Gruppen R:R' zwischen 0,1:100 und 100 : 0,1 liegt.

8) Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei mindestens eine Verbindung A $Si(OR'')_4$ ist und R'' ein C_1-C_5 Alkyl ist.

9) Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei mindestens eine Verbindung A $RSi(OR'')_3$ ist, R eine nicht-hydrolisierbare organische Gruppe ist und R''ein C_1-C_5 Alkyl ist.

10) Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Material auch SiO_2 Partikel enthält.

11) Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einem Ölwert ≥ 3.

12) Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einem Ölwert ≥ 5.

13) Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einem Ölwert ≥ 7.

14) Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsmaterials, das das Mischen von

mindestens einer Verbindung A der allgemeinen Formel R_aMZ_b (a= 0-3; b=1-4; a+b=3, 4) , wobei R eine nicht-hydrolisierbare organische Gruppe ist,

und mindestens einer Verbindung B der allgemeinen Formel $R'_x MZ_y$ (x=1-3; y= 1-3; x+y=3, 4), wobei R' eine nicht-hydrolysierbare organische

Gruppe ist, und mindestens ein R' eine von M durch mindestens zwei Atome getrennte Perfluorpolyetherstruktur enthält,

wobei M ein Element des Periodensystems ausgewählt aus den Hauptgruppen III - V oder aus den Nebengruppen II - IV und Z eine hydrolysierbare organische Gruppe ist, und wobei mindestens ein R nicht gleich mindestens einem R' ist,

umfaßt.

15) Verfahren nach Anspruch 14, wobei die Verbindungen A und B mit Wasser gemischt werden.

16) Verfahren nach Anspruch 15, wobei die zugegebene Wassermenge > 0,5 mol pro mol Gruppen Z ist.

17) Verfahren nach Anspruch 14 bis 16, wobei Säuren oder Basen zugegeben werden.

18) Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Konzentration der Säuren oder Basen > 0,1 mmol pro Liter der Mischung ist.

19) Verfahren nach Anspruch 14 bis 18, wobei Metalloxid-Partikel zugegeben werden.

20) Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Metalloxid-Partikel Kieselsol sind.

21) Beschichtetes Material, umfassend: ein Substrat und ein auf mindestens einer Oberfläche des Substrates aufgebrachtes Beschichtungsmaterial, das Kondensate

mindestens einer Verbindung A der allgemeinen Formel R_aMZ_b (a= 0-3; b=1-4; a+b=3, 4), wobei R eine nicht-hydrolisierbare organische Gruppe ist,

und mindestens einer Verbindung B der allgemeinen Formel $R'_x MZ_y$ (x=1-3; y= 1-3; x+y=3, 4) wobei R' eine nicht-hydrolysierbare organische Gruppe ist und mindestens ein R' eine von M durch mindestens zwei Atome getrennte Perfluorpolyetherstruktur enthält,

wobei M ein Element des Periodensystems ausgewählt aus den Hauptgruppen III - V oder aus den Nebengruppen II - IV und Z eine hydrolysierbare organische Gruppe ist,

und wobei mindestens ein R nicht gleich mindestens ein R' ist, umfaßt.

22) Beschichtetes Material nach Anspruch 21, wobei das Substrat ein poröses Polymer ist.

23) Beschichtetes Material nach Anspruch 22, wobei das Polymer aus einer Gruppe bestehend aus mindestens einem Fluorpolymer ausgewählt ist.

24) Beschichtetes Material nach Anspruch 23, wobei das Polymer expandiertes Polytetrafluorethylen (ePTFE) ist.

25) Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 24, wobei das Substrat in Form einer Membrane, einer Dichtung oder eines textilen Flächengebildes vorliegt.

26) Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 24, wobei das Substrat in Form eines Laminats, bestehend aus mindestens einer Lage einer Membrane und mindestens einer Lage eines textilen Flächengebildes, vorliegt.

27) Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 25, wobei das Substrat eine Membran ist und mit einem textilen Flächengebilde verbunden ist.

28) Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 27 mit einem Ölwert ≥ 3.

29) Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 27 mit einem Ölwert ≥ 5.

30) Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 27 mit einem Ölwert ≥ 7.

31) Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 30, wobei der Ölwert des beschichteten Substrats nach Wärmebehandlung bei 160°C für 12 Stunden unverändert bleibt.

32) Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 30, wobei der Ölwert des beschichteten Substrats nach Wärmebehandlung bei 200°C für 2 Stunden unverändert bleibt.

33) Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 30, wobei der Ölwert des beschichteten Substrats nach Wärmebehandlung bei 250°C für 2 Stunden unverändert bleibt.

34) Beschichtetes Material nach einem der Ansprüche 21 bis 33, wobei der Kontaktwinkel eines Tropfens Getriebeöl (ATF Öl) auf der Beschichtung > 10° nach Wärmebehandlung bei 160°C für 12 Stunden beträgt.

35) Verfahren zur Beschichtung eines Substrats, wobei ein Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1 auf ein Substrat aufgebracht und ausgehärtet wird.

36) Verfahren nach Anspruch 35, wobei die Beschichtung durch Wärmebehandlung ausgehärtet wird.

37) Verfahren nach Anspruch 35, wobei die Beschichtung 0,1 -60 Minuten bei 50°C - 250°C, vorzugsweise bei 120°C - 180°C ausgehärtet wird.

38) Verwendung eines beschichteten Materials gemäß einem der Ansprüche 21 bis 34 als Filtermedium.

39) Verwendung eines beschichteten Materials gemäß einem der Ansprüche 21 bis 34 als Be- und Entlüftungselement.

40) Be- und Entlüftungselement, dadurch gekennzeichnet, daß dieses ein beschichtetes Material umfaßt, das ein Substrat und ein auf mindestens einer Oberfläche des Substrates aufgebrachtes Beschichtungsmaterial aufweist, wobei das Beschichtungsmaterial Kondensate

mindestens einer Verbindung A der allgemeinen Formel R_aMZ_b (a= 0-3; b=1-4; a+b=3, 4), wobei R eine nicht-hydrolisierbare organische Gruppe ist,

und mindestens einer Verbindung B der allgemeinen Formel $R'_x MZ_y$ (x=1-3; y= 1-3; x+y=3, 4) wobei R' eine nicht-hydrolysierbare organische Gruppe ist und mindestens ein R' eine von M durch mindestens zwei Atome getrennte Perfluorpolyetherstruktur enthält,

wobei M ein Element des Periodensystems ausgewählt aus den Hauptgruppen III - V oder aus den Nebengruppen II - IV und Z eine hydrolysierbare organische Gruppe ist,

und wobei mindestens ein R nicht gleich mindestens ein R' ist,

umfaßt.

41) Be- und Entlüftungselement gemäß Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ein poröses Polymer ist.

42) Be- und Entlüftungselement nach Anspruch 41, wobei das Polymer aus einer Gruppe bestehend aus mindestens einem Fluorpolymer ausgewählt ist.

43) Be- und Entlüftungselement nach Anspruch 42, wobei das Polymer expandiertes Polytetrafluorethylen (ePTFE) ist.

44) Be- und Entlüftungselement nach einem der Ansprüche 40 bis 43, wobei das Substrat in Form einer Membrane, einer Dichtung oder eines textilen Flächengebildes vorliegt.

45) Be- und Entlüftungselement nach einem der Ansprüche 40 bis 43, wobei das Substrat in Form eines Laminats, bestehend aus mindestens einer Lage einer Membrane und mindestens einer Lage eines textilen Flächengebildes, vorliegt.

46) Be- und Entlüftungselement nach einem der Ansprüche 40 bis 44, wobei das Substrat eine Membran ist und mit einem textilen Flächengebilde verbunden ist.

47) Be- und Entlüftungselement nach einem der Ansprüche 40 bis 46 mit einem Ölwert ≥ 3.

48) Be- und Entlüftungselement nach einem der Ansprüche 40 bis 46 mit einem Ölwert ≥ 5.

49) Be- und Entlüftungselement nach einem der Ansprüche 40 bis 46 mit einem Ölwert ≥ 7.

50) Be- und Entlüftungselement nach einem der Ansprüche 40 bis 49, wobei der Ölwert des beschichteten Substrats nach Wärmebehandlung bei 160°C für 12 Stunden unverändert bleibt.

51) Be- und Entlüftungselement nach einem der Ansprüche 40 bis 49, wobei der Ölwert des beschichteten Substrats nach Wärmebehandlung bei 200°C für 2 Stunden unverändert bleibt.

52) Be- und Entlüftungselement nach einem der Ansprüche 40 bis 49, wobei der Ölwert des beschichteten Substrats nach Wärmebehandlung bei 250°C für 2 Stunden unverändert bleibt.

53) Be- und Entlüftungselement nach einem der Ansprüche 40 bis 52, wobei der Kontaktwinkel eines Tropfens Getriebeöl (ATF Öl) auf der Beschichtung > 10° nach Wärmebehandlung bei 160°C für 12 Stunden beträgt.

54) Be- und Entlüftungselement gemäß einem der Ansprüche 40 bis 53, dadurch gekennzeichnet, daß dieses einen Rahmen aufweist, der mindestens eine Luftein- bzw. -ausgangsöffnung besitzt und die Luftein- bzw. -ausgangsöffnung durch das beschichtete Material bedeckt ist.

55) Be- und Entlüftungselement gemäß Anspruch 54, dadurch gekennzeichnet, daß das beschichtete Material mit dem Rahmen verklebt ist.

56) Be- und Entlüftungselement gemäß einem der Ansprüche 54 oder 55, dadurch gekennzeichnet, daß der Rahmen die Form einer Schraube mit einer axialen Durchgangsbohrung aufweist, wobei die Durchgangsbohrung im Bereich des Schraubenkopfes vollständig mit dem beschichteten Material bedeckt ist.

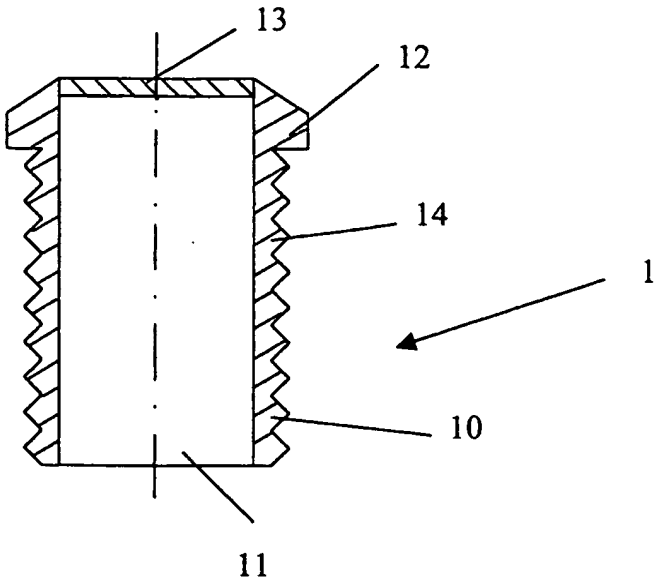


FIG 1

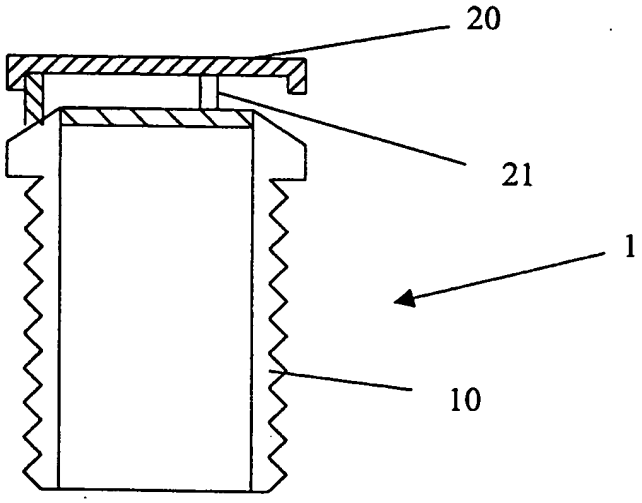


FIG 2

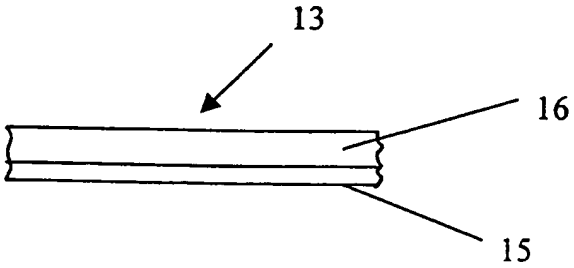


FIG 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/EP 98/04376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D183/14 C09D185/00 C09D183/12 C09D183/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 166 363 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2 January 1986 see claim 1 see page 20; example 3; table 3 ---	1
P,X	EP 0 797 111 A (SONY CORP) 24 September 1997 see claims 1-3 see page 14 - page 15; example 16; table 7 ---	1
X	EP 0 738 771 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 23 October 1996 see claim 1 see page 15, line 30 - line 43 --- -/--	1

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 December 1998	15/12/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Depijper, R

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/EP 98/04376

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ·	Citation of document, with indication, where appropnate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 180 845 A (HIGLEY DAVID P) 19 January 1993 see claims 1,8,9 see column 5; example 6	1
A	EP 0 707 179 A (JAPAN GORE TEX INC) 17 April 1996 see claims 1,3,4	1
A	US 5 550 184 A (HALLING ROBERT A) 27 August 1996 see claims 1-10	1
A	US 5 288 889 A (TAKAGO TOSHIO ET AL) 22 February 1994 see claim 1	1

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ional Application No
PCT/EP 98/04376

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0166363 A	02-01-1986	JP 61215235 A	25-09-1986
		JP 1853342 C	07-07-1994
		JP 61241143 A	27-10-1986
		JP 1999462 C	08-12-1995
		JP 3023493 B	29-03-1991
		JP 61010043 A	17-01-1986
		CA 1257513 A	18-07-1989
		DE 3583707 A	12-09-1991
		US 4687707 A	18-08-1987
EP 0797111 A	24-09-1997	JP 9255919 A	30-09-1997
EP 0738771 A	23-10-1996	JP 9003403 A	07-01-1997
		US 5739369 A	14-04-1998
US 5180845 A	19-01-1993	DE 69313838 D	16-10-1997
		DE 69313838 T	02-04-1998
		EP 0629205 A	21-12-1994
		ES 2106337 T	01-11-1997
		JP 7505399 T	15-06-1995
		WO 9320084 A	14-10-1993
EP 0707179 A	17-04-1996	JP 8110071 A	30-04-1996
US 5550184 A	27-08-1996	AU 693529 B	02-07-1998
		AU 1937695 A	18-09-1995
		EP 0748323 A	18-12-1996
		JP 9509939 T	07-10-1997
		WO 9523804 A	08-09-1995
		US 5552476 A	03-09-1996
US 5288889 A	22-02-1994	JP 2674423 B	12-11-1997
		JP 5320178 A	03-12-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte .onales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04376

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D183/14 C09D185/00 C09D183/12 C09D183/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 166 363 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2. Januar 1986 siehe Anspruch 1 siehe Seite 20; Beispiel 3; Tabelle 3 ---	1
P,X	EP 0 797 111 A (SONY CORP) 24. September 1997 siehe Ansprüche 1-3 siehe Seite 14 - Seite 15; Beispiel 16; Tabelle 7 ---	1
X	EP 0 738 771 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 23. Oktober 1996 siehe Anspruch 1 siehe Seite 15, Zeile 30 - Zeile 43 --- -/--	1

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. Dezember 1998	15/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Depijper, R

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. tionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04376

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 180 845 A (HIGLEY DAVID P) 19. Januar 1993 siehe Ansprüche 1,8,9 siehe Spalte 5; Beispiel 6 ---	1
A	EP 0 707 179 A (JAPAN GORE TEX INC) 17. April 1996 siehe Ansprüche 1,3,4 ---	1
A	US 5 550 184 A (HALLING ROBERT A) 27. August 1996 siehe Ansprüche 1-10 ---	1
A	US 5 288 889 A (TAKAGO TOSHIO ET AL) 22. Februar 1994 siehe Anspruch 1 -----	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04376

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0166363 A	02-01-1986	JP 61215235 A	25-09-1986
		JP 1853342 C	07-07-1994
		JP 61241143 A	27-10-1986
		JP 1999462 C	08-12-1995
		JP 3023493 B	29-03-1991
		JP 61010043 A	17-01-1986
		CA 1257513 A	18-07-1989
		DE 3583707 A	12-09-1991
		US 4687707 A	18-08-1987
EP 0797111 A	24-09-1997	JP 9255919 A	30-09-1997
EP 0738771 A	23-10-1996	JP 9003403 A	07-01-1997
		US 5739369 A	14-04-1998
US 5180845 A	19-01-1993	DE 69313838 D	16-10-1997
		DE 69313838 T	02-04-1998
		EP 0629205 A	21-12-1994
		ES 2106337 T	01-11-1997
		JP 7505399 T	15-06-1995
		WO 9320084 A	14-10-1993
EP 0707179 A	17-04-1996	JP 8110071 A	30-04-1996
US 5550184 A	27-08-1996	AU 693529 B	02-07-1998
		AU 1937695 A	18-09-1995
		EP 0748323 A	18-12-1996
		JP 9509939 T	07-10-1997
		WO 9523804 A	08-09-1995
		US 5552476 A	03-09-1996
US 5288889 A	22-02-1994	JP 2674423 B	12-11-1997
		JP 5320178 A	03-12-1993